

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-131490
(P2001-131490A)

(43) 公開日 平成13年5月15日 (2001.5.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00	4 D 0 7 5
B 0 5 D 1/36		B 0 5 D 1/36	A 4 J 0 3 8
7/24	3 0 3	7/24	3 0 3 B
C 0 9 D 5/44		C 0 9 D 5/44	B
7/12		7/12	Z
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)			
(21) 出願番号	特願平11-313293	(71) 出願人	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22) 出願日	平成11年11月4日 (1999. 11. 4)	(72) 発明者	溝口 佳孝 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	平野 浩司 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		F ターム (参考)	4D075 BB89X EC02 4J038 CD091 CR001 DD001 DD121 DL031 GA03 GA06 HA556 KA03 KA08 NA01 PA04 PB05 PC02

(54) 【発明の名称】 艶消しアニオン型電着塗料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 塗装仕上がり性に優れたアニオン型電着塗料を提供する。

【解決手段】 アニオン型電着塗料中に、下記一般式

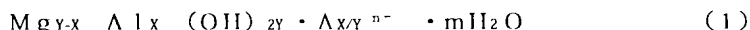
(1)

$$Mg_{y-x} A l_x (OH)_{2y} \cdot A_{x/y} n^{-1} \cdot mH_2O \quad (1)$$

(式中、 A^{n-} は n 価のアニオン、例えば OH^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} などの1~2価のアニオンを示し、 X は $0 < X$ 、 y は $2X \leq y$ 、 m は $0 < m$ を満たす数をそれぞれ示す) で表されるハイドロタルサイト類化合物を含有することを特徴とするアニオン型電着塗料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アニオン型電着塗料中に、下記一般式



(式中、 A^{n-} は n 価のアニオン、例えば OH^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} などの1～2価のアニオンを示し、 x は $0 < x$ 、 y は $2x \leq y$ 、 m は $0 < m$ を満たす数をそれぞれ示す) で表されるハイドロタルサイト類化合物を含有することを特徴とするアニオン型電着塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なアニオン型電着塗料に係わる。

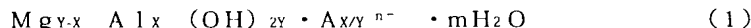
【0002】

【従来の技術】 現在、陽極酸化処理したアルミサッシ等の被塗物にはワンコートで仕上がり性の良いアニオン型電着塗料が塗装されている。

【0003】 該塗装方法は、例えば、アルミニウム素材を濃硫酸水溶液中で陽極酸化処理を行なってアルミニウム素材表面に陽極酸化皮膜を形成した後、水洗、必要に応じて封孔処理等の前処理工程を行い陽極酸化アルミニウム素材を得た後、次いで陽極酸化アルミニウム素材を電着塗料浴中でアルミニウム素材を陽極、対極を陰極としこれらの間で電圧を印加させることにより陽極酸化アルミニウム素材表面に電着塗膜を形成する方法が一般的に行なわれている。

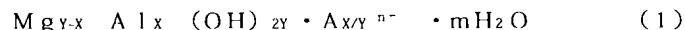
【0004】 このようなアニオン型電着塗装のラインにおいては、前処理工程の濃硫酸水溶液が電着塗料浴中に持ち込まれるためにアニオン電着塗装した際に異常析出が起り、塗膜にワキ、ピンホール等の塗装欠陥を生じ、このために塗膜の仕上がり外観や性能が低下したりするといった問題点がある。

【0005】 また、アルミサッシ等で使用されるアニオン型電着塗料として、(メタ) アクリル酸モノマー、水酸基含有モノマー及び必要に応じてその他の(メタ) アクリル酸アルキルエステルをラジカル共重合反応させた



(式中、 A^{n-} は n 価のアニオン、例えば OH^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} などの1～2価のアニオンを示し、 x は $0 < x$ 、 y は $2x \leq y$ 、 m は $0 < m$ を満たす数をそれぞれ示す) で表されるハイドロタルサイト類化合物を含有することを特徴とするアニオン型電着塗料に係わる。

【0011】



(式中、 A^{n-} は n 価のアニオン、例えば OH^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} などの1～2価のアニオンを示し、 x は $0 < x$ 、 y は $2x \leq y$ 、 m は $0 < m$ を満たす数をそれぞれ示す) かかるハイドロタルサイト類化合物は大きな吸着



$$0 < x \leq 0.5$$

のものが好ましい。

(1)

水分散性アクリル系共重合体が基体樹脂として使用されているが、該ラジカル共重合反応において未反応の(メタ) アクリル酸が共重合体樹脂中に残存するようになり、そのためにこのような低分子量の酸成分がアニオン電着塗装した際に共重合体樹脂成分との電着析出速度が異なることにより電着異常析出を起こし、塗膜にワキ、ピンホール等の塗装欠陥を生じるといった問題点がある。

【0006】 従来からこのような問題点を解消するために、アニオン電着塗装のラインで前処理工程から持ち込まれた硫酸水溶液や共重合体中の未反応の(メタ) アクリル酸等の低分子量の酸成分をアニオン交換により除去しているのが一般的である。

【0007】 しかしながら、このような低分子量の酸成分を除去するためにはアニオン交換処理を頻繁に行なわなくてはならないので手間が掛かること、アニオン交換の再生処理が厄介なこと、廃水処理設備が大掛かりになることなどの問題点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来からのアニオン型電着塗料の塗膜仕上がり外観を改善したアニオン型電着塗料の開発を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記した問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定のハイドロタルサイト類化合物を含有してなるアニオン型電着塗料がイオン交換処理の回数が低減できると共に仕上がり外観に優れた塗膜を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】 即ち、本発明は、アニオン型電着塗料中に、下記一般式(1)



【発明の実施の形態】 本発明電着塗料で使用されるハイドロタルサイト類化合物は、 Mg 、 Al を主構成成分とする、主に以下の一般式で示される化合物を総称するものである。

【0012】

能を有する層状構造をもつ化合物であり、工業的には酸剤や熱安定剤などに用いられている。上記式(1)において、特に下記式(2)



【0013】 該ハイドロタルサイト類化合物の具体例と

しては、例えば $Mg_{4-3}Al_2(OH)_{12-6}CO_3 \cdot mH_2O$ 、 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3 \cdot 5H_2O$ 、 $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ 、ほか、 $Mg_{0.7}Al_{0.3}O_{1.15}$ などが挙げられ、市販品としてはDHT-4A、キョーワード500、1000、2000、2100、2200（協和化学工業社製、商品名）等がありこれらは単独又は混合して使用することができる。これらの中でも特に $Mg_{4-3}Al_2(OH)_{12-6}CO_3 \cdot mH_2O$ のものが好ましい。

【0014】また、本発明で使用されるハイドロタルサイト類化合物は、比表面積（BET）が $1 \sim 50 m^2/g$ 、特に $2 \sim 40 m^2/g$ の範囲内のものが好ましい。該比表面積が大きい程単位粒子当たりの吸着量が多くなるので好ましい。更にハイドロタルサイト類化合物の粒度分布は $1 \mu m$ 以下のものが80%以上、特に85%以上の微粉末のものが好ましい。粒度分布が80%未満になると単位重量当たりの吸着量が少なくなるので好ましくない。

【0015】また、本発明で使用されるハイドロタルサイト類化合物には、必要に応じて表面処理を行なうことができる。このような表面処理剤としては、有機級脂肪酸類、アニオン系界面活性剤類、シラン系カップリング剤類、チタネート系カップリング剤類、グリセリンと脂肪酸のエステル類などを例示することかできる。このような表面処理剤の具体例としては、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸などのような高級脂肪酸類；例えば、ステアリン酸ソーダ、オレイン酸ソーダ、ラウリルベンゼンスルホン酸ソーダなどによるアニオン系界面活性剤類；例えばビニルトリエトキシシラン、 γ -メトクリロキシプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリイリスチアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホン酸チタネートなどのようなシラン系またはチタネート系のカップリング剤；例えば、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノオレートなどのようなグリセリンと脂肪酸のエステル類などを例示することができる。

【0016】表面処理剤による式(1)のハイドロタルサイト類化合物の表面処理は、例えば、表面処理剤がそれ自体液状の場合、或いは例えば水、アルコール類などに溶解して液状にした場合には、これらの液体状の表面処理剤と式(1)のハイドロタルサイト類化合物粉末もしくはその水性懸濁液を、加熱条件下もしくは非加熱条件下に機械的に混合することによって行うことができるし、また例えば表面処理剤が加熱条件下に溶融する場合には加熱溶融条件下に式(1)のハイドロタルサイト類化合物粉末と機械的に混合することによって行うこともできる。十分に混合処理した必要に応じて、例えば水洗、脱水、乾燥、粉碎、分級などの手段を適宜選択して施し、表面処理物を得ることかできる。

【0017】本発明電着塗料においては、顔料としてさらに活性アルミナ及び／又は活性白土を上記ハイドロタルサイト類と併用することができる。かかる活性アルミナ、活性白土も、吸着能を有する多孔質構造を持った化合物であって、工業的には油脂および石油鉱物油の脱色精製などに用いられている。

【0018】活性アルミナは、ジブサイト、ペーマイト、パイヤライト、無定形水和ゲルなどのアルミナ水和物を適当な温度、通常 $200 \sim 1,000^\circ C$ で焼成して得られる、細孔構造を有する中間アルミナ（遷移アルミナ）である。活性アルミナはガンマーアルミナとも称される。市販品として、住友化学（株）製の活性アルミナKC-501、同KC-503、ガンマーアルミナA-11；水澤化学（株）製のDN-1Aなどが挙げられる。また活性白土は、モンモリロナイト族の粘土鉱物と可溶性ケイ酸とを主成分とする粘土の一種である酸性白土を酸で処理し、塩基性成分の一部を溶出させたものである。市販品として、日本活性白土（株）製の活性白土、水澤化学（株）製のGalleon Earth NVなどが挙げられる。

【0019】本発明電着塗料におけるハイドロタルサイト類化合物の配合量は、塗料中のエマルジョン樹脂の固形分100重量部に対して、 $2 \sim 100$ 重量部の範囲が適当であり、さらには $5 \sim 50$ 重量部の範囲であることがより好ましい。配合量が2重量部より少ないと、イオン交換能力が十分発揮できなくなり、一方、100重量部を越えると、塗料の貯蔵性や形成する塗膜の付着性などに不具合が生じやすくなる。

【0020】また、顔料分としてハイドロタルサイト類化合物と活性アルミナ及び／又は活性白土を併用する場合には、その混合比は特に制限されるものではないが、好ましくは重量比で $1:10 \sim 10:1$ の割合で使用されることが適当である。

【0021】該ハイドロタルサイト類化合物を電着塗料に配合する方法としては、特に制限なしに配合することができる。例えば、電着用水性基体樹脂とハイドロタルサイト類化合物とを分散機により分散混合した後、架橋剤、中和剤を配合し、水分散化することにより製造できる。

【0022】本発明でいうアニオン型電着塗料は、ごく一般的に知られているものであって、骨格中にカルボキシル基と水酸基を含有する水性基体樹脂とアミノ樹脂、ブロックポリイソシアネート化合物などの架橋剤をビヒクル成分を、アミン等の中和剤で中和後水分散させてなるものが挙げられる。

【0023】上記した水性基体樹脂としては、例えば、ビニル系共重合体、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂などを挙げることができる。これらの樹脂は1種もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。これらの中でも、下記のビニル

系共重合体を使用することが好ましい。ビニル系共重合体としては、水酸基含有ビニル系モノマー、エチレン性不飽和カルボン酸及び必要に応じてその他の不飽和モノマーをラジカル共重合反応させてなるビニル系共重合体が挙げられる。

【0024】これらのモノマー成分としては、下記のことを挙げるができる。

(1) 水酸基含有ビニル系モノマー類：例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチルビニルエーテル、(メタ)アリルアルコール、及び上記した水酸基含有ビニル系モノマー類とβ-プロピオラクトン、ジメチルプロピオラクトン、ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、γ-カプリロラクトン、γ-ラウリロラクトン、ε-カプロラクトン、δ-カプロラクトン等のラクトン類化合物との反応物等、商品名としては、プラクセルFM1(ダイセル化学社製、商品名、カプロラクトン変性(メタ)アクリル酸ヒドロキシエステル類)、プラクセルFM2(同左)、プラクセルFM3(同左)、プラクセルFA-1(同左)、プラクセルFA2(同左)、プラクセルFA3(同左)等。

【0025】(2) エチレン性不飽和カルボン酸類：例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、プラクセルFM1A(以下、ダイセル化学社製、カプロラクトン変性カルボキシ基含有(メタ)アクリルモノマー、商品名)、プラクセルFM4A、プラクセルFM10A等。

【0026】(3) その他の不飽和モノマー類：例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどの(メタ)アクリル酸のC₁~C₁₈のアルキル又はシクロアルキルエステル類、スチレンなどの芳香族ビニルモノマー類、(メタ)アクリル酸アミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド及びその誘導体類、(メタ)アクリロニトリル化合物類等、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のアルコキシシリル基含有ビニル系モノマー類。

【0027】これらのモノマーの配合割合において、上記水酸基含有モノマー類は、共重合体の水酸基価が約30~300mg KOH/gの範囲に入るように配合すればよいが、上記モノマー類の総モノマー量換算で水酸基

含有モノマー類が約3~40重量%、好ましくは約5~30重量%の範囲である。

【0028】また、上記エチレン性不飽和カルボン酸は、共重合体の酸価が約10~200mg KOH/gの範囲に入るように配合すればよいが、上記モノマー類の総モノマー量に対してエチレン性不飽和カルボン酸が約3~30重量%、好ましくは約4~20重量%の範囲である。

【0029】その他の不飽和モノマー類としては、(メタ)アクリル酸のC₁~C₁₈のアルキル又はシクロアルキルエステル類及びスチレンなどの芳香族ビニルモノマー類を使用することが好ましい。該モノマー類の配合量は上記モノマー類の総モノマー量に対して約37~95重量%、好ましくは約60~91重量%の範囲である。

【0030】ラジカル共重合反応させる方法としては、従来から公知の溶液重合方法等で行うことができる。

【0031】架橋剤としては、例えばメラミン樹脂のメチロール基の一部もしくは全部がメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール等の1種もしくは2種以上の1価アルコールで変性されたものを使用することができる。メラミン樹脂は1核体~多(約2~5)核体のものが50重量%以上を占めるものが好ましい。また、メラミン樹脂中にはイミノ基、メチロール基等のその他の官能基を含んでも良い。また、艶消し電着塗料としては、C₃以上の1価アルコール、特にC₄~C₁₈の1価アルコールで変性されたエーテル基がトリアジン環1核当たり平均約2.0個以上、特に2.0~5.0個含有することが好ましい。

【0032】また、ブロックポリイソシアネート架橋剤としては、例えばイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の「脂肪族や脂環族のポリイソシアネート化合物にε-カプロラクトン等のラクトン類やメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール等のアルコール類やメチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム等のオキシム類でブロック化したものを使用することができる。

【0033】本発明電着塗料において、上記水性基体樹脂と架橋剤との配合割合は両者の総合計量固形分換算で、水性基体樹脂が40~85重量%、好ましくは50~80重量%の範囲であり、架橋剤は15~60重量%、好ましくは20~50重量%の範囲である。水性基体樹脂の配合割合が40重量%を下回ると、そして架橋剤が60重量%を上回ると耐候性、加工性等の塗膜性能が悪くなり、一方、水性基体樹脂の配合割合が85重量%を上回り、そして架橋剤が15重量%を下回ると耐候性、耐擦り傷性、加工性等の塗膜性能が悪くなるので好ましくない。

【0034】本発明電着塗料には、必要に応じて顔料、染料、流動性調整剤等を配合することができる。

【0035】本発明電着塗料は、建浴塗料、補給塗料及びライン塗料のいずれのタイプの塗料であっても構わないが、特にライン塗料として使用することが好ましい。

【0036】本発明電着塗料は艶有り及び艶消し塗料として使用し、下記したノンリンス又はリンスの塗装方法により塗膜を形成することができる。

【0037】本発明電着塗料は、特に着色もしくは無着色陽極酸化アルミニウム材を使用するアルミニウム建材分野に適用することが好ましい。

【0038】本発明電着塗料を使用して塗膜を形成するには、上記で得られたアニオン型電着塗料を電着塗料浴とし、この浴中に該アルミニウム材を浸漬した後、乾燥膜厚が約5〜30ミクロンになるようにアニオン電着塗装を行い、水洗を行わず（ノンリンス）にもしくは水洗（リンス）を行い、次いで室温でセッティングした後、焼付け（例えば、約160〜200℃で約20〜40分間）により塗膜を形成することができる。

【0039】

【実施例】 本発明について、実施例を掲げて詳細に説明する。本発明は提供した実施例に限定されるものではない。

【0040】アクリル系共重合体（a）の製造例
反応容器中にイソプロピルアルコールを70gを仕込み80℃に保持した中へスチレン10g、メチルメタクリレート31g、n-ブチルアクリレート10g、エチルアクリレート30g、2-ヒドロキシエチルアクリレート12g、アクリル酸7g、及びアゾビスジメチルバレロニトリル2gの混合物を3時間かけて滴下し、次いでアゾビスジメチルバレロニトリル1gを添加し、80℃で1時間保持して反応い共重合体（a）ワニスを製造した。該共重合体は、重量平均分子量約2万、酸価55mg KOH/g、水酸基価58mg KOH/gであった。この共重合体（a）は艶有り電着塗料に使用される。

【0041】アクリル系共重合体（b）の製造例
反応容器中にイソプロピルアルコールを70gを仕込み80℃に保持した中へスチレン10g、メチルメタクリレート24g、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン7g、n-ブチルアクリレート10g、エチルアクリレート30g、2-ヒドロキシエチルアクリレート12g、アクリル酸7g、及びアゾビスジメチルバレロニトリル2gの混合物を3時間かけて滴下し、次いでアゾビスジメチルバレロニトリル1gを添加し、80℃で1時間保持して反応い共重合体（b）ワニスを製造した。該共重合体は、重量平均分子量約2.5万、酸価55mg KOH/g、水酸基価58mg KOH/gであった。この共重合体（b）は艶消し電着塗料に使用される。

【0042】実施例1

上記共重合体（a）7Kg（固形分量）にDHT-4A（協和化学工業株式会社製、商品名、Mg₄₋₃Al₂

（OH）₁₂₋₆CO₃・mH₂O）を350g混合したのち、ペブルミル分散して顔料ペーストを得た、次いで得られた顔料ペーストの共重合体（a）のカルボキシル基に対して0.4当量のトリエチルアミンを配合した後、混合分散し、次いでこのものに、ニカラックMX600（三和ケミカル株式会社製、商品名、ブトキシ化メラミン樹脂）3kg混合分散した後、攪拌を行いながら脱イオン水を徐々に滴下し、更にPHが8.0になるようにトリエチルアミンを添加して固形分10重量%の実施例1の艶有り電着塗料を製造した。この電着塗料に硫酸を硫酸根として100ppm入れた後、30℃で14日間貯蔵した。

【0043】実施例2

実施例1において、アクリル系共重合体（a）をアクリル系共重合体（b）にニカラックMX-600をニカラックMX-430（三和ケミカル株式会社製、商品名、メラミン核1個当たりメチル基約3個、ブチル基約3個、1核体の量は約57%）を同量使用した以外は実施例1と同様にして実施例2のクリアー艶消し電着塗料を製造した。この電着塗料に硫酸を硫酸根として100ppm入れた後、20℃で14日間貯蔵した。

【0044】実施例3

上記共重合体（a）7Kg（固形分量）にDHT-4A（協和化学工業株式会社製、商品名、Mg₄₋₃Al₂（OH）₁₂₋₆CO₃・mH₂O）を350g、二酸化チタン1960g混合したのち、ペブルミル分散して顔料ペーストを得た、次いで得られた顔料ペーストの共重合体（a）のカルボキシル基に対して0.4当量のトリエチルアミンを配合した後、混合分散し、次いでこのものに、ニカラックMX600（三和ケミカル株式会社製、商品名、ブトキシ化メラミン樹脂）3kg混合分散した後、攪拌を行いながら脱イオン水を徐々に滴下し、更にPHが8.0になるようにトリエチルアミンを添加して固形分10重量%の実施例3の艶有り白電着塗料を製造した。この電着塗料に硫酸を硫酸根として100ppm入れた後、20℃で14日間貯蔵した。

【0045】実施例4

実施例3において、アクリル系共重合体（a）をアクリル系共重合体（b）にニカラックMX-600をニカラックMX-430（三和ケミカル株式会社製、商品名、メラミン核1個当たりメチル基約3個、ブチル基約3個、1核体の量は約57%）を同量使用した以外は実施例3と同様にして実施例4のクリアー艶消し白電着塗料を製造した。この電着塗料に硫酸を硫酸根として100ppm入れた後、20℃で14日間貯蔵した。

【0046】比較例1

実施例1において、DHT-4Aを使用しない以外は実施例1と同様にして比較例1のクリアー艶有り電着塗料を製造した。この電着塗料に硫酸を硫酸根として100ppm入れた後、20℃で14日間貯蔵した。

10

20

30

40

50

【0047】比較例2

実施例1において、DHT-4Aを使用しない以外は実施例2と同様にして比較例2のクリアー艶消し電着塗料を製造した。この電着塗料に硫酸を硫酸根として100 ppm入れた後、20℃で14日間貯蔵した。

【0048】比較例3

実施例1において、DHT-4Aを使用しない以外は実施例3と同様にして比較例3のクリアー有り白電着塗料を製造した。この電着塗料に硫酸を硫酸根として100 ppm入れた後、20℃で14日間貯蔵した。

【0049】比較例4

実施例1において、DHT-4Aを使用しない以外は実施例4と同様にして比較例4のクリアー艶消し白電着塗料を製造した。この電着塗料に硫酸を硫酸根として100 ppm入れた後、20℃で14日間貯蔵した。

【0050】塗装方法（ノンリンス）：上記した実施例1、3及び比較例1、3で得られた電着塗料を電着浴とし、このものに被塗物（皮膜厚約10ミクロンの陽極酸化アルミニウム材を（大きさは長さ1m×幅0.1m×厚さ0.5mm）を縦吊りにして浸漬し、乾燥膜厚が約

10ミクロンになるようにアニオン電着塗装を行い、次いで塗装物を浴槽から引き上げた後、20℃で湿度70%の雰囲気中で約2分間（塗液が垂れなくなるまでの時間）吊り下げて放置した。次いで170℃で30分間焼き付けを行って実施例1、3及び比較例1、3の塗膜を形成した。

【0051】塗装方法（リンス）：上記した実施例2、4及び比較例2、4で得られた電着塗料を電着浴とし、このものに被塗物（皮膜厚約10ミクロンの陽極酸化アルミニウム材を（大きさは長さ1m×幅0.1m×厚さ0.5mm）を縦吊りにして浸漬し、乾燥膜厚が約10ミクロンになるようにアニオン電着塗装を行った後、塗装物を浴槽から引き上げ20℃上水で水洗し、次いで170℃で30分間焼き付けを行って実施例2、4及び比較例2、4の塗膜を形成した。

【0052】表1に電着塗料の塗膜外観及び性能の結果を示す。

【0053】

【表1】表1

	塗料貯蔵 安定性	塗料中の酸根量 (ppm)	鏡面反射 率	平滑性
実施例1	◎	28	91	◎
実施例2	◎	15	15	◎
実施例3	◎	23	88	◎
実施例4	◎	7	20	◎
比較例1	○	83	63	×
比較例2	○	115	12	○
比較例3	△	152	52	△
比較例4	△	111	16	○

【0054】塗料貯蔵安定性及び塗膜外観の試験評価は次の通りである。

【0055】塗料貯蔵安定性：塗料を試験管（高さ20cm、容量20cc）に充填し、20℃で7日間静置した後、容器の底に沈殿した残渣の高さを調べた。◎は残渣が0.5mm以下で良好、○は残渣が0.6～5mmでほぼ良好、△は残渣が6～10mmでやや不良、×は

鏡面反射率：JIS K-5400の60度鏡面反射率を測定した

平滑性：塗膜表面（ユズ肌、凹凸等）を目視で評価した。◎は良好、○はほぼ良好、△はやや不良、×は不良のもの

【0056】

【発明の効果】 本発明電着塗料は、ハイドロタルサイトを配合することにより、アニオン型電着塗装のラインで蓄積した前処理工程から持ち込まれた硫酸水溶液や共

重合体中の未反応の（メタ）アクリル酸等の低分子量の酸成分を吸着することによりアニオン交換の回数を低減させることができるといった顕著な効果を発揮する。

【0057】このような本発明の効果については明確ではないが、次の様に推察される。

【0058】電着塗料中に $Mg_{4-3}Al_2(OH)_{12-6}CO_3 \cdot mH_2O$ のハイドロタルサイト類化合物を配合させ、前処理工程から持ち込まれた酸イオンを硫酸イオンと仮定してその効果について説明すると、
 $Mg_{4-3}Al_2(OH)_{12-6}CO_3 \cdot mH_2O + H_2SO_4 \rightarrow Mg_{4-3}Al_2(OH)_{12-6}SO_4 \cdot mH_2O + H_2CO_3$

の反応式で表すことができる如く、ハイドロタルサイトを構成する CO_3 の負イオンが強硫酸イオンとアニオン交換することによりハイドロタルサイト類化合物中の結晶構造に組み込まれ、塗膜の焼付温度に昇温させても硫酸イオンが遊離することがないので、塗料及び塗膜に悪

影響を及ぼす恐れはない。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-131490

(43)Date of publication of application : 15.05.2001

(51)Int.Cl. C09D201/00
 B05D 1/36
 B05D 7/24
 C09D 5/44
 C09D 7/12

(21)Application number : 11-313293

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 04.11.1999

(72)Inventor : MIZOGUCHI YOSHITAKA
HIRANO KOJI

(54) MATTE ANIONIC ELECTRODEPOSITION COATING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an anionic electrodeposition coating excellent in finish appearance.

SOLUTION: The anionic electrodeposition coating comprises a hydrotalcite compound represented by the formula: $Mgy-xAlx(OH)2y.Ax/yn.mH2O$ (wherein A^- is an n -valent anion, for example, a monovalent or divalent anion such as OH^- , Cl^- , $CO3^{2-}$ and the like; and x , y and m are each a number satisfying $0 < x$, $2x \leq y$ and $0 < m$, respectively), preferably by the formula: $Ma1-xAlx(OH)2.(CO3)x/2.mH2O$ (wherein $0 < x \leq 0.5$). The hydrotalcite compound has a specific surface area (BET) of preferably 1-50 m^2/g , particularly preferably 2-40 m^2/g .

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]the inside of an anionic form electrodeposition paint — a following general formula (1)

$(\text{OH})_{2Y}, \text{Mg}_{Y-X}\text{aluminum}_X\text{A}_{X/Y}^{n-}, \text{ and } m\text{H}_2\text{O} \quad (1)$

inside of formula, and A^{n-} — an n-valent anion, for example, OH^- , $1-$, such as Cl^- and CO_3^{2-} , — a number with which a divalent anion is shown, x fills $0 < x$, y fills $2 \leq y$, and m fills $0 < m$ — respectively — being shown — an anionic form electrodeposition paint containing a hydrotalcite compound expressed.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a new anionic form electrodeposition paint.

[0002]

[Description of the Prior Art]In coated objects, such as an aluminum sash which carried out anodizing, it is finished on a one coat now, and the sexual good anionic form electrodeposition paint is painted.

[0003]After this coating method performs anodizing for an aluminum material in concentrated-sulfuric-acid solution and forms an anodic oxide film in the aluminum material surface, for example, After performing head end processes, such as sealing, rinsing and if needed and obtaining an anodized aluminum raw material, Subsequently, the method of forming an electrodeposition coat in an anodized aluminum material surface is generally performed by using an aluminum material as the anode, using a counter electrode as the negative pole for an anodized aluminum raw material in an electrodeposition paint bath, and making voltage impress among these.

[0004]In the line of such anionic form electropainting, Since the concentrated-sulfuric-acid solution of a head end process is carried in into an electrodeposition paint bath, when anion electrodeposition coating is carried out, abnormal precipitation happens, the painting defect of a support, a pinhole, etc. is produced in a coat, for this reason there is a problem that the finishing appearance and performance of a coat fall.

[0005]As an anionic form electrodeposition paint used with an aluminum sash etc., an acrylic acid monomer (meta), Although the water dispersibility acrylic copolymer to which the radical copolymerization reaction of the other acrylic acid alkyl ester (meta) was carried out a hydroxyl group content monomer and if needed is used as base resin, In this radical copolymerization reaction, unreacted (meta) acrylic acid comes to remain in the copolymer resin, Therefore, when the acid component of such low molecular weight carries out anion electrodeposition coating, and electrodeposited deposition rates with a copolymer resin component differ, electrodeposited abnormal precipitation is caused and there is a problem of producing the painting defect of a support, a pinhole, etc. in a coat.

[0006]In order to cancel such a problem from the former, it is common that anion exchange has removed the acid component of the low molecular weight of the sulfuric acid solution carried in from the head end process with the line of anion electropainting, the unreacted (meta) acrylic acid in a copolymer, etc.

[0007]However, since the anion message exchange had to be frequently performed in order to remove the acid component of such low molecular weight, there were problems, like that it takes time and effort, that regeneration of anion exchange is troublesome, and waste water treatment equipment becomes large-scale.

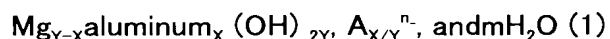
[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at development of the anionic form electrodeposition paint which has improved the coat finishing appearance of the anionic form electrodeposition paint from the former.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned problem, as a result of repeating research wholeheartedly, this invention persons can reduce the number of times whose anionic form electrodeposition paint containing a specific hydrotalcite compound is ion exchange treatment, and they find out that a coat excellent in finishing appearance can be provided, and came to complete this invention.

[0010] That is, this invention is a following general formula (1) in an anionic form electrodeposition paint.

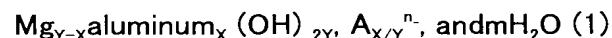


inside of formula, and A^{n-} --- an n -valent anion, for example, OH^- , $1-$, such as Cl^- and CO_3^{2-} , --- a number with which a divalent anion is shown, x fills $0 < x$, y fills $2 \leq x \leq y$, and m fills $0 < m$ --- respectively --- being shown --- it is involved in an anionic form electrodeposition paint containing a hydrotalcite compound expressed.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The hydrotalcite compound used with this invention electrodeposition paint names generically the compound which uses Mg and aluminum as a main constituent and which is mainly shown by the following general formulas.

[0012]



inside of formula, and A^{n-} --- an n -valent anion, for example, OH^- , $1-$ - divalent anions, such as Cl^- and CO_3^{2-} , are shown, The hydrotalcite compound in which the number with which x fills $0 < x$, y fills $2 \leq x \leq y$, and m fills $0 < m$ is shown, respectively is a compound with the layer structure which has big adsorption capacity, and is industrially used for antacid, a thermostabilizer, etc. In the above-mentioned formula (1), it is especially a following formula (2).



The thing of $0 < x \leq 0.5$ is preferred.

[0013] As an example of this hydrotalcite compound, For example, $\text{Mg}_{4-3}\text{aluminum}_2 (\text{OH})_{12-6}\text{CO}_3$ and $m\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_6\text{aluminum}_2 (\text{OH})_{16}\text{CO}_3$ and $4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_{4.5}\text{aluminum}_2 (\text{OH})_{13}\text{CO}_3$ and $3.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_4\text{aluminum}_2 (\text{OH})_{12}\text{CO}_3$ and $3\text{H}_2\text{O}$, As a commercial item, there are DHT-4A, the KYO words 500, 1000, 2000, 2100, and 2200 (the Kyowa Chemical Industry Co., Ltd. make, trade name), etc., others, $\text{Mg}_{0.7}\text{aluminum}_{0.3}\text{O}_{1.15}$, etc. can be mentioned and these can be used, being able to be independent or mixing. The thing of $\text{Mg}_{4-3}\text{aluminum}_2 (\text{OH})_{12-6}\text{CO}_3$ and $m\text{H}_2\text{O}$ is preferred also especially in these.

[0014] The hydrotalcite compound used by this invention has [the thing of $1-50\text{m}^2/\text{g}$, especially $2-40\text{m}^2/\text{g}$ within the limits] preferred specific surface area (BET). Since the amount of adsorption per unit particles increases so that this specific surface area is large, it is desirable. Especially the particle size distribution of a hydrotalcite compound has [the thing of not less than 85% of impalpable powder] a preferred thing of 1 micrometer or less not less than 80%. Since the amount of adsorption per unit weight will decrease if particle size distribution will be less than 80%, it is not desirable.

[0015] A surface treatment can be performed to the hydrotalcite compound used by this invention if needed.

It can do [illustrating the ester condylus of organic class *****, anionic system surface-active agents, the Silang system coupling agents, a titanate system coupling agent cheek, glycerin, and fatty acid, etc., or] as such a finishing agent. Higher-fatty-acid condylus as an example of such a finishing agent, such as stearic acid, oleic acid, and lauric acid; for example, Anionic system surface-active agent; for example, vinyltriethoxysilane, [like / sodium stearate, oleic acid soda lauryl benzenesulfonic acid soda, etc.] gamma-METOKURIROKI Cipro pill triethoxysilane, isopropyl TORIIRI stearyl titanate, The ester species of glycerin and fatty acid, such as coupling agent [of Silang systems, such as isopropyltridecyl benzenesulphonyl titanate, or a titanate system];, for example, glycerol monostearate, and glycerin monooleate, etc. can be illustrated.

[0016]The surface treatment of the hydrotalcite compound of the formula (1) by a finishing agent, For example, when a finishing agent is liquefied in itself, or when it dissolves in water, an alcoholic cheek, etc. and is made liquefied. The hydrotalcite compound powder of these liquid finishing agents and formulas (1), or its aqueous suspension, When it can carry out by mixing mechanically under a heating condition or the condition of not heating and a finishing agent fuses under a heating condition, it can also carry out by mixing with the hydrotalcite compound powder of a formula (1) mechanically under a heat melting condition. If needed which fully carried out the mixing process, means, such as rinsing, drying, desiccation, grinding, and a classification, are chosen suitably, and are given, for example, it can do [obtaining a surface treatment thing or].

[0017]In this invention electrodeposition paint, activated alumina and/or the activated clay can be further used together with the above-mentioned hydrotalcites as paints. This activated alumina and the activated clay are also compounds with the porous structure which has adsorption capacity, and are industrially used for decolorization refining of fats and oils and petroleum straight mineral oil etc.

[0018]Activated alumina is intermediate alumina (transition alumina) which has a suitable temperature and the pore structure acquired by usually calcinating at 200-1,000 ** for hydrated alumina, such as JIPUSAITO, boehmite, bayerite, and formless hydration gel. Activated alumina is also called gamma alumina. As a commercial item, DN-1A made from activated alumina KC-501 by Sumitomo Chemical Co., Ltd., KC-503, and gamma alumina A-11; Mizusawa Chemicals, etc. are mentioned. The activated clay processes from acid the acid earth which is a kind of the clay which uses montmorillonite fellows' argillite and soluble silicic acid as the main ingredients, and makes a part of basic component eluted. As a commercial item, the activated clay made from Japanese Activated clay, Galleon EarthNV made from Mizusawa Chemicals, etc. are mentioned.

[0019]The range of two to 100 weight section is suitable for the loadings of the hydrotalcite compound in this invention electrodeposition paint to solid content 100 weight section of emulsion resin in a paint, and it is more preferred that it is the range of further five to 50 weight section. When there are few loadings than the amount part of duplexs, it becomes impossible for ion exchange capacity to demonstrate enough, and on the other hand, if 100 weight sections are exceeded, it will become easy to produce fault in the keeping of a paint, the adhesion of a coat to form, etc.

[0020]When using together a hydrotalcite compound, activated alumina, and/or the activated clay as pigment content, the mixture ratio in particular is not restricted, but it is appropriate to be preferably used at a rate of 1:10-10:1 by a weight ratio.

[0021]As a method of blending this hydrotalcite compound with an electrodeposition paint, it can blend without restriction especially. For example, after carrying out dispersion mixing of aqueous base resin for electrodeposition, and the hydrotalcite compound with a dispersion machine, it can manufacture by blending and forming a cross linking agent and a neutralizer into moisture powder.

[0022]The anionic form electrodeposition paint as used in the field of this invention is what is very generally known, The thing which comes to carry out after-neutralization moisture powder with neutralizers, such as amine, is mentioned [vehicle component] into a skeleton in cross linking agents containing a carboxyl group and a hydroxyl group, such as aqueous base resin, amino resin, and a blocked polyisocyanate compound.

[0023]As the above-mentioned aqueous base resin, a vinyl system copolymer, polyester resin, alkyd resin, a fluoro-resin, silicone resin, etc. can be mentioned, for example. these resin -- one sort -- or two or more sorts can be used, combining. Also in these, it is preferred to use the following vinyl system copolymer. If a vinyl system copolymer is carried out, the vinyl system copolymer to which it comes to carry out the radical copolymerization reaction of the other unsaturated monomers a hydroxyl group content vinyl system monomer, ethylenic unsaturated carboxylic acid, and if needed is mentioned.

[0024]The following can be mentioned as these monomer components.

(1) Hydroxyl group content vinyl system monomer:, for example, hydroxyethyl (meta) acrylate. Hydroxypropyl (meta) acrylate, hydroxybutyl (meta) acrylate, (Poly) Ethylene glycol mono- (meta) acrylate, propylene glycol (poly) mono- (meta) acrylate, Hydroxybutylvinyl ether, allyl alcohol (meta), and the above-mentioned hydroxyl group content vinyl system monomers, beta propiolactone, Dimethyl propiolactone, a butyrolactone, gamma-valerolactone, As a trade name, a reactant with lactone compounds, such as gamma-caprolactone, gamma-KAPURIRO lactone, gamma-RAURIRO lactone, epsilon-caprolactone, and delta-caprolactone, etc., Plaque cell FM1 (die cell chemicals company make, trade names, and caprolactone denaturation (meta) acrylic acid hydroxy ester), plaque cell FM2 (the left), plaque cell FM3 (the left), plaque cell FA-1 (the left), plaque cell FA2 (the left), plaque cell FA3 (the left), etc.

[0025](2) Ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid: (meta), for example, acrylic acid, maleic acid, and plaque cell FM1A (following and die cell chemicals company make, a caprolactone denaturation carboxyl group content (meta) acrylic monomer, a trade name), plaque cell FM4A, plaque cell FM10A, etc.

[0026](3) Other unsaturated monomer: (meta), for example, methyl acrylate, (Meta) Ethyl acrylate, acrylic acid (meta) propyl, butyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic acid hexyl, acrylic acid (meta) octyl, acrylic acid (meta) lauryl, (Meta) Alkyl or cycloalkyl ester species of $C_1 - C_{18}$ of acrylic acid (meta), such as acrylic acid cyclohexyl, Aromatic vinyl monomers, such as styrene, acrylic acid (meta) amide, Acrylamide (meta) and its derivatives, such as N-butoxymethyl(meta) acrylamide and N-methylol(metha)acrylamide, (Meta) gamma-(meta) acryloxypropyltrimethoxysilane, such as acrylonitrile compounds, Alkoxy-silyl-groups content vinyl system monomers, such as gamma-(meta)acryloxypropylmethyldimethoxysilane, gamma-(meta) acryloxypropyltriethoxysilane, and vinyltrimethoxysilane

[0027]In the blending ratio of these monomers, the above-mentioned hydroxyl group content monomers. Although what is necessary is just to blend so that the hydroxyl value of a copolymer may go into the range of about 30 to 300 mgKOH/g, hydroxyl group content monomers are about 5 to 30% of the weight of ranges preferably about three to 40% of the weight in the total monomer amount conversion of the above-mentioned monomers.

[0028]Although what is necessary is just to blend the above-mentioned ethylenic unsaturated carboxylic acid so that the acid value of a copolymer may go into the range of about ten to 200 mgKOH/g, ethylenic unsaturated carboxylic acid is about 4 to 20% of the weight of a range preferably about three to 30% of the weight to the total monomer amount of the above-mentioned monomers.

[0029]As other unsaturated monomers, it is preferred to use aromatic vinyl monomers, such as alkyl of C_1 of acrylic acid (meta) - C_{18} or cycloalkyl ester species, and styrene. The loadings of these monomers are about 60 to 91% of the weight of a range preferably about 37 to 95% of the weight to the total monomer amount of the above-mentioned monomers.

[0030]As a method of carrying out a radical copolymerization reaction, it can carry out by the publicly known solution polymerization method etc. from the former.

[0031]As a cross linking agent, a part or all of a methylol group of melamine resin can use what denaturalized by one sort or two sorts or more of monohydric alcohol, such as methanol, ethanol, propanol, butanol, octyl alcohol, and 2-ethylhexyl alcohol, for example. That [melamine resin's] in which the thing of one nuclide - many (about 2-5) nuclides occupies 50 % of the weight or more is preferred. In melamine resin, the functional group of others, such as an imino group and a methylol group, may also be included. Especially as a lusterless electrodeposition paint, it is preferred that the monohydric alcohol more than C_3 and an average of about 2.0 or more ether groups per triazine ring 1 core which denaturalized by the monohydric alcohol of $C_4 - C_{18}$ especially contain 2.0-5.0 pieces.

[0032]As a blocked polyisocyanate cross linking agent, "For example, isophorone diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, etc. To the polyisocyanate compound of aliphatic series or alicycle fellows, lactone, methanol, such as epsilon-caprolactone, What was blocked by oxime, such as alcohols, such as ethanol, propanol, butanol, and a pentanol, methylethyl ketoxime, methylisobutyl ketoxime, can be used.

[0033]In this invention electrodeposition paint, the blending ratio of the above-mentioned aqueosity base resin and a cross linking agent is both amount solid content conversion of inclusive sums, aqueosity base resin is 50 to 80% of the weight of a range preferably 40 to 85% of the weight, and a cross linking agent is 20 to 50% of the weight of a range preferably 15 to 60% of the weight. When the blending ratio of aqueosity base resin is less than 40 % of the weight and a cross linking agent exceeds 60 % of the weight, weatherability, Since coat performances, such as weatherability, abrasion-proof nature, and processability, will worsen if coat performances, such as processability, worsen, and the blending ratio of aqueosity base resin, on the other hand, exceeds 85 % of the weight and a cross linking agent is less than 15 % of the weight, it is not desirable.

[0034]Paints, a color, a fluid regulator, etc. can be blended with this invention electrodeposition paint if needed.

[0035]Although this invention electrodeposition paint may be a paint of which type of an initial-make-up-of-electrolytic-bath paint, a supply paint, and a line paint, it is preferred to use it especially as a line paint.

[0036]this invention electrodeposition paint can be used as those with gloss, and lusterless paint, and can form a coat with the coating method of the non rinse or rinse which carried out the following.

[0037]As for especially this invention electrodeposition paint, it is preferred to apply to the aluminum building-materials field which uses coloring or color-free anodized aluminum material.

[0038]In order to form a coat using this invention electrodeposition paint, After using as an electrodeposition paint bath the anionic form electrodeposition paint obtained above and immersing this aluminum material during this bath, performing anion electropainting so that dry membrane thickness may be about 5–30 microns — rinsing — not carrying out (non rinse) — after [or] SETTENGU [rinsing (rinse) and / a room temperature] subsequently — baking (for example, about 160–200 ** for about 20 to 40 minutes) — a coat can be formed.

[0039]

[Example]An example is hung up and this invention is explained in detail. This invention is not limited to the provided example.

[0040]To the inside which taught 70 g for isopropyl alcohol into the example reaction vessel of manufacture of an acrylic copolymer (a), and was held at 80 **, 10 g of styrene, 31 g of methyl methacrylate, 10 g of n-butyl acrylate, 30 g of ethyl acrylate, 12 g of 2-hydroxyethyl acrylate, the acrylic acid 7g, and the mixture of 2 g of azobis dimethylvaleronitrile were dropped over 3 hours, subsequently 1 g of azobis dimethylvaleronitrile was added, it held at 80 ** for 1 hour, and the reaction ***** (a) varnish was manufactured. These copolymers were the weight average molecular weight 20,000 [about], acid value 55 mgKOH/g, and hydroxyl value 58 mgKOH/g. This copolymer (a) is used for an electrodeposition paint with gloss.

[0041]To the inside which taught 70 g for isopropyl alcohol into the example reaction vessel of manufacture of an acrylic copolymer (b), and was held at 80 **, 10 g of styrene, 24 g of methyl methacrylate, 7 g of gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, 10 g of n-butyl acrylate, 30 g of ethyl acrylate, 12 g of 2-hydroxyethyl acrylate, The acrylic acid 7g and the mixture of 2 g of azobis dimethylvaleronitrile were dropped over 3 hours, subsequently 1 g of azobis dimethylvaleronitrile was added, it held at 80 ** for 1 hour, and the reaction ***** (b) varnish was manufactured. These copolymers were weight average molecular weight 25,000 [about], acid value 55 mgKOH/g, and hydroxyl value 58 mgKOH/g. This copolymer (b) is used for a lusterless electrodeposition paint.

[0042]7 kg (the amount of solid content) of the example 1 above-mentioned copolymers (a) — DHT-4A (the Kyowa Chemical Industry Co., Ltd. make.) After mixing a trade name, and $\text{Mg}_{4-3}\text{aluminum}_2(\text{OH})_{12-6}\text{CO}_3$ and mH_2O of 350g, After blending 0.4 Eq of triethylamine to the carboxyl group of the copolymer (a) of the paints paste which carried out pebble mill distribution and obtained the paints paste and which was subsequently obtained, carry out mixture dispersion and, subsequently to this thing. After carrying out NIKARAKKU MX600(made in [Sanwa Chemical, Inc.], trade name, butoxy-ized melamine resin)3-kg mixture dispersion, Triethylamine was added and the electrodeposition paint with gloss of Example 1 of 10 % of the weight of solid content was manufactured so that deionized water might be dropped gradually, stirring and also PH might be set to 8.0. After using sulfuric acid as the sulfuric acid root and putting it into this electrodeposition paint 100 ppm, it stored for 14 days at 30 **.

[0043]it sets in the example 2 Example 1 — an acrylic copolymer (a) — an acrylic copolymer (b) — NIKARAKKU MX-600 — NIKARAKKU MX-430 (made in Sanwa Chemical, Inc..) The quantity of a trade name, about three methyl groups per melamine nucleus, about three butyl groups, and one nuclide manufactured the clear lusterless electrodeposition paint of Example 2 like Example 1 except having used an equivalent amount of about 57%. After using sulfuric acid as the sulfuric acid root and putting it into this

electrodeposition paint 100 ppm, it stored for 14 days at 20 **.

[0044] 7 kg (the amount of solid content) of the example 3 above-mentioned copolymers (a) — DHT-4A (the Kyowa Chemical Industry Co., Ltd. make.) A trade name, and $\text{Mg}_{4-3}\text{aluminum}_2(\text{OH})_{12-6}\text{CO}_3$ and mH_2O 350 g. . After doing titanium dioxide 1960g mixing of, carried out pebble mill distribution and obtained the paints paste. Subsequently, after blending 0.4 Eq of triethylamine to the carboxyl group of the copolymer (a) of the obtained paints paste, carry out mixture dispersion and, subsequently to this thing. After carrying out NIKARAKKU MX600(made in [Sanwa Chemical, Inc.], trade name, butoxy-ized melamine resin)3-kg mixture dispersion, Triethylamine was added and the white electrodeposition paint with gloss of Example 3 of 10 % of the weight of solid content was manufactured so that deionized water might be dropped gradually, stirring and also PH might be set to 8.0. After using sulfuric acid as the sulfuric acid root and putting it into this electrodeposition paint 100 ppm, it stored for 14 days at 20 **.

[0045] it sets in the example 4 Example 3 -- an acrylic copolymer (a) -- an acrylic copolymer (b) -- NIKARAKKU MX-600 -- NIKARAKKU MX-430 (made in Sanwa Chemical, Inc.) The quantity of a trade name, about three methyl groups per melamine nucleus, about three butyl groups, and one nuclide manufactured the clear lusterless white electrodeposition paint of Example 4 like Example 3 except having used an equivalent amount of about 57%. After using sulfuric acid as the sulfuric acid root and putting it into this electrodeposition paint 100 ppm, it stored for 14 days at 20 **.

[0046] In comparative example 1 Example 1, the electrodeposition paint with clear gloss of the comparative example 1 was manufactured like Example 1 except not using DHT-4A. After using sulfuric acid as the sulfuric acid root and putting it into this electrodeposition paint 100 ppm, it stored for 14 days at 20 **.

[0047] In comparative example 2 Example 1, the clear lusterless electrodeposition paint of the comparative example 2 was manufactured like Example 2 except not using DHT-4A. After using sulfuric acid as the sulfuric acid root and putting it into this electrodeposition paint 100 ppm, it stored for 14 days at 20 **.

[0048] In comparative example 3 Example 1, the white electrodeposition paint with clear of the comparative example 3 was manufactured like Example 3 except not using DHT-4A. After using sulfuric acid as the sulfuric acid root and putting it into this electrodeposition paint 100 ppm, it stored for 14 days at 20 **.

[0049] In comparative example 4 Example 1, the clear lusterless white electrodeposition paint of the comparative example 4 was manufactured like Example 4 except not using DHT-4A. After using sulfuric acid as the sulfuric acid root and putting it into this electrodeposition paint 100 ppm, it stored for 14 days at 20 **.

[0050] Coating method (non rinse) : The electrodeposition paint obtained by above-mentioned Examples 1 and 3 and the comparative examples 1 and 3 is used as an electro-deposition bath, It is a coated object (1 m[in length] x 0.1-mx0.5-mm) is made into *****, the anodized aluminum material of about 10 microns of coat thickness is immersed, and (size) to this thing. [in width] [in thickness] After having performed anion electropainting so that dry membrane thickness might be about 10 microns, and pulling up a coated article from an organ bath subsequently, at 20 **, by the atmosphere of 70% of humidity, it hung for about 2 minutes (time until coating liquid stops dripping), and was neglected. Subsequently, baking was performed for 30 minutes at 170 **, and the coat of Examples 1 and 3 and the comparative examples 1 and 3 was formed.

[0051] Coating method (rinse) : The electrodeposition paint obtained by above-mentioned Examples 2 and 4

and the comparative examples 2 and 4 is used as an electro-deposition bath, It is a coated object (1 m[in length] x0.1-mx0.5-mm) is made into *****, the anodized aluminum material of about 10 microns of coat thickness is immersed, and (size) to this thing. [in width] [in thickness] After performing anion electropainting so that dry membrane thickness may be about 10 microns, the coated article was pulled up from the organ bath, it rinsed in 20 ** waterworks, subsequently baking was performed for 30 minutes at 170 **, and the coat of Examples 2 and 4 and the comparative examples 2 and 4 was formed.

[0052]The result of the paint film appearance of an electrodeposition paint and performance is shown in Table 1.

[0053]

	塗料貯蔵 安定性	塗料中の酸根量 (ppm)	鏡面反射 率	平滑性
実施例 1	◎	28	91	◎
実施例 2	◎	15	15	◎
実施例 3	◎	23	88	◎
実施例 4	◎	7	20	◎
比較例 1	○	83	63	×
比較例 2	○	115	12	○
比較例 3	△	152	52	△
比較例 4	△	111	16	○

[Table 1] Table 1

[0054]The test evaluation of paint storage stability and paint film appearance is as follows.

[0055]Paint storage stability: After filling up the test tube (20 cm in height, capacity of 20 cc) with the paint and settling for seven days at 20 **, the height of the residue which precipitated at the bottom of the container was investigated. O residue -- 0.5 mm or less -- fitness and O -- residue -- as for fitness and **, residue measured the 60-degree mirror reflectivity of poor thing mirror reflectivity:JIS K-5400 a little by 6-10 mm mostly at 0.6-5 mm at not less than 11 mm, as for a defect and x -- smooth -- viewing estimated sex:paint film surfaces (yuzu citron skin, unevenness, etc.). O Fitness and ** of a defect and x are [fitness and O] slightly poor almost. [0056]

[Effect of the Invention]this invention electrodeposition paint by blending a hydrotalcite, The prominent effect that the number of times of anion exchange can be reduced is demonstrated by adsorbing the acid component of the low molecular weight of the sulfuric acid solution carried in from the head end process accumulated with the line of anionic form electropainting, the unreacted (meta) acrylic acid in a copolymer, etc.

[0057]Although it is not clear about the effect of such this invention, it guesses as follows.

[0058]The hydrotalcite compound of $\text{Mg}_{4-3}\text{aluminum}_2(\text{OH})_{12-6}\text{CO}_3$ and mH_2O is combined into an electrodeposition paint, If the effect is explained assuming the acid ion carried in from the head end process to be sulfate ion, $\text{Mg}_{4-3}\text{aluminum}_2(\text{OH})_{12-6}\text{CO}_3$ It expresses with the reaction formula of CO_3 and $\text{mH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mg}_{4-3}\text{aluminum}_2(\text{OH})_{12-6}\text{SO}_4$ and $\text{mH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}_3$. When the anion of CO_3 which constitutes a hydrotalcite carries out anion exchange with strong sulfate ion so that it can **, it is included

in the crystal structure in a hydrotalcite compound, Since sulfate ion does not separate even if it carries out temperature up to the stoving temperature of a coat, there is no possibility of having an adverse effect on a paint and a coat.

[Translation done.]